

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002593

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-047935  
Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09.3.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 4 日  
Date of Application:

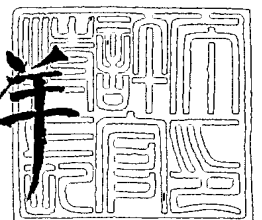
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 4 7 9 3 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 4 7 9 3 5 ]

出      願      人            三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P040074  
【提出日】 平成16年 2月24日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01G 39/00  
B01J 23/28

【発明者】  
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術  
研究所内  
【氏名】 辰巳 奉正

【発明者】  
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術  
研究所内  
【氏名】 内藤 啓幸

【発明者】  
【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社中央技術  
研究所内  
【氏名】 黒田 徹

【特許出願人】  
【識別番号】 000006035  
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100123788  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫  
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】  
【識別番号】 100106297  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】  
【識別番号】 100106138  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 201087  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

1) 少なくともモリブデン、A 元素 (A はリン及び／又はヒ素である) 及び X 元素 (X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である) を含むモリブデン含有物を水に分散し、アルカリを加えて、pH を 8 以上とする工程、

2) 得られた混合液にマグネシウムを含む化合物とアンモニア水を加え、pH を 6～12 に調整して、少なくともマグネシウム及び A 元素を含む沈殿物を生成する工程、及び、

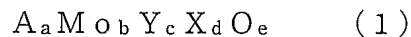
3) 工程 2) で生成した少なくともマグネシウム及び A 元素を含む沈殿物と、少なくともモリブデンを含む溶液 (回収モリブデン含有液) を分離する工程を含むことを特徴とするモリブデンの回収方法。

## 【請求項 2】

回収モリブデン含有液を pH 3 以下に調整して少なくともモリブデンを含む沈殿を生成し、生成した沈殿 (回収モリブデン含有沈殿) を溶液と分離することを特徴とする請求項 1 に記載のモリブデンの回収方法。

## 【請求項 3】

少なくともモリブデン、A 元素 (A はリン及び／又はヒ素である) 及び X 元素 (X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である) を含むモリブデン含有物が下記式 (1) で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のモリブデンの回収方法。



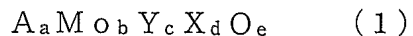
(式中、M、O、O はそれぞれモリブデン、酸素を表し、A はリン及び／又はヒ素を表し、Y は鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、タンゲステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、a、b、c、d 及び e は各元素の原子比であり、 $b = 12$  のとき、 $0.1 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0.01 \leq d \leq 3$  であり、e は前記各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比である。)

## 【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載のモリブデンの回収方法で回収された回収モリブデン含有液又は回収モリブデン含有沈殿を用いて触媒を製造することを特徴とする触媒の製造方法。

## 【請求項 5】

触媒が下記式 (1) で表される組成を有するメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒であることを特徴とする請求項 4 に記載の触媒の製造方法。



(式中、M、O、O はそれぞれモリブデン、酸素を表し、A はリン及び／又はヒ素を表し、Y は鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、タンゲステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、X はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、a、b、c、d 及び e は各元素の原子比であり、 $b = 12$  のとき、 $0.1 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0.01 \leq d \leq 3$  であり、e は前記各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比である。)

【書類名】明細書

【発明の名称】モリブデンの回収方法及び触媒の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくともモリブデン、A元素（Aはリン及び／又はヒ素である）及びX元素（Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である）を含むモリブデン含有物より少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）又は沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を回収する方法、及び該回収モリブデン含有液又は回収モリブデン含有沈殿を用いる触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

少なくともモリブデン、A元素（Aはリン及び／又はヒ素である）及びX元素（Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である）を含むモリブデン含有物は、例えば、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸の製造、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造等で用いるヘテロポリ酸系触媒として有効であることが広く知られており、実際にイソブチレンの直接気相酸化法によるメタクリル酸製造プロセスに使用されているものもある。

【0003】

一般に、工業的気相酸化反応では触媒は一定期間の使用が前提となっており、使用期間が過ぎた触媒は反応管より取り出され、新しく製造された触媒と交換される。この際に取り出された使用済み触媒には、モリブデンなど触媒製造原料として有用な元素が多く含まれており、これらの元素を回収、再利用する技術の開発あるいは使用済み触媒を再生して使用する技術の開発は経済的にも、また、環境への負荷を低減する上でも非常に重要な課題となっている。

【0004】

使用済み触媒からの成分の回収方法について、反応に使用したヘテロポリ酸塩系触媒を水酸化ナトリウムで加熱分解した後にナトリウム型強酸性樹脂と接触させてセシウム、ルビジウム、タリウム又はカリウムを選択的に分離し、分離した元素を硫酸で溶離させてそれぞれの硫酸塩として回収する工程と、前記工程で分離したヘテロポリ酸のナトリウム塩溶液をプロトン型強酸性イオン交換樹脂で処理してヘテロポリ酸を回収する触媒からの成分の回収方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

また、触媒の再生については、メタクリル酸の製造に使用した使用済み触媒を塩酸で処理する再生方法（例えば、特許文献2参照）、含窒素ヘテロ環化合物で処理する再生方法（例えば、特許文献3参照）、失活触媒に対してアンモニウム根及び硝酸根を添加する再生方法（例えば、特許文献4参照）、結晶性アンチモン酸などの無機系イオン交換体で処理する再生方法（例えば、特許文献5参照）等が知られている。

【0006】

しかしながら、特許文献1に記載の回収方法は2つの工程でイオン交換樹脂を用いている。イオン交換樹脂を用いる回収方法では回収処理される溶液中の被回収元素の濃度を低くしなければならず、このように2つの工程でイオン交換樹脂を用いることは結果として設備面積の増大、イオン交換樹脂使用量の増加を伴い不経済であるといった問題などがある。また、特許文献2～5等の開示されている触媒の再生方法について、再生された触媒はある程度のレベルまでは再生されるが、通常の方法で製造された触媒よりも寿命が短いあるいはメタクリル酸の収率が低いという問題、あるいは寿命、メタクリル酸の収率を満足するものであっても触媒再生の再現性が悪いといった問題などがある。

【特許文献1】特開平07-213922号公報

【特許文献2】特開昭54-002293号公報

【特許文献3】特開昭60-232247号公報

【特許文献4】特開昭61-283352号公報

【特許文献5】特開平06-285373号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の課題は、少なくともモリブデン、A元素（Aはリン及び／又はヒ素である）及びX元素（Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である）を含むモリブデン含有物、特に回収された使用済み触媒から触媒の製造に用いる新規モリブデン化合物と同様に用いる少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）又は沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を回収する方法、及び該回収モリブデン含有液又は回収モリブデン含有沈殿を原料として触媒を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討し、モリブデン含有物を水に分散させ、特定のpH領域でマグネシウムを含む化合物を作用させることにより、モリブデンを含む各種触媒の製造に利用できる状態でモリブデンを回収する方法を見出し、本発明に至った。

【0009】

即ち、本発明は、

1) 少なくともモリブデン、A元素（Aはリン及び／又はヒ素である）及びX元素（Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である）を含むモリブデン含有物を水に分散し、アルカリを加えて、pHを8以上とする工程、  
2) 得られた混合液にマグネシウムを含む化合物とアンモニア水を加え、pHを6～12に調整して、少なくともマグネシウム及びA元素を含む沈殿物を生成する工程、及び、  
3) 工程2) で生成した少なくともマグネシウム及びA元素を含む沈殿物と、少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）を分離する工程  
を含むことを特徴とするモリブデンの回収方法、及び、  
さらに、回収モリブデン含有液に酸を加え、pH3以下として少なくともモリブデンを含む沈殿を生成し、生成した沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を溶液から分離することを特徴とする上記モリブデンの回収方法である。

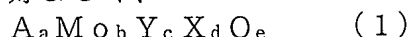
【0010】

また、本発明は、上記モリブデンの回収方法で回収された回収モリブデン含有液又は回収モリブデン含有沈殿を用いる触媒の製造方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明において、モリブデンを回収するのに用いるモリブデン含有物は、少なくともモリブデン、A元素、X元素を含むものであり、例えば、メタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸の製造反応、イソ酪酸の酸化脱水素によるメタクリル酸の製造反応等を使用された触媒が挙げられる。なお、これらメタクリル酸製造用触媒の場合、下記式（1）の組成のものが好ましく、

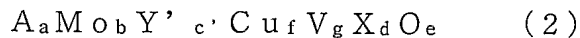


（式中、Mo、Oはそれぞれモリブデン、酸素を表し、Aはリン及び／又はヒ素を表し、Yは鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、バナジウム、クロム、タングステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、a、b、c、d

及び  $e$  は各元素の原子比であり、 $b = 12$  のとき、 $0.1 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 3$ 、 $0.01 \leq d \leq 3$  であり、 $e$  は前記各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比である。

#### 【0012】

特に好ましくは式 (2) の組成のものである。



(式中、 $M$ 、 $O$ 、 $Cu$ 、 $V$ 、 $O$  はそれぞれモリブデン、銅、バナジウム、酸素を表し、 $A$  はリン及び/又はヒ素を表す。 $Y'$  は鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタン、クロム、タンゲステン、マンガン、銀、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、イオウ、セレン、テルル、ランタン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を表し、好ましくは鉄、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモン、ランタン及びセリウムから選ばれる。 $X$  はカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の元素を表し、好ましくはカリウム、ルビジウム及びセシウムから選ばれる。但し、 $a$ 、 $b$ 、 $c'$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $d$  及び  $e$  は各元素の原子比を表し、 $b = 12$  のとき、 $a$  は  $0.1 \leq a \leq 3$ 、好ましくは  $0.5 \leq a \leq 3$ 、 $c'$  は  $0 \leq c' \leq 2.98$ 、好ましくは  $0 \leq c' \leq 2.5$ 、 $f$  は  $0.01 \leq f \leq 2.99$ 、好ましくは  $0.01 \leq f \leq 2$ 、 $g$  は  $0.01 \leq g \leq 2.99$ 、好ましくは  $0.01 \leq g \leq 2$ 、及び、 $d$  は  $0.01 \leq d \leq 3$ 、好ましくは  $0.1 \leq d \leq 3$  であり、 $e$  は前記各成分の原子比を満足するのに必要な酸素の原子比である。かつ、 $c' + f + g$  は  $0.02 \leq (c' + p + q) \leq 3$  である。)

#### 【0013】

なお、モリブデンが回収される触媒としては、通常メタクリル酸の製造反応等に使用されたものを用いるが、なんらかの都合で反応に使用されなくなったもの、あるいは使用途中で反応管より抜き出されたもの等を用いてもよく、特に限定されない。

#### 【0014】

少なくともモリブデン、 $A$  元素及び  $X$  元素を含むモリブデン含有物は、まず水に分散した後、アルカリを添加する。アルカリの添加量は  $pH 8$  以上となる量であるが、より好ましくは  $pH 8.5 \sim 13$  となる量である。ここで用いることができるアルカリは、特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水等が挙げられ、特に水酸化ナトリウムが好ましい。また、触媒の全部あるいは一部が還元状態にあるときは、アルカリを加える前に空気焼成、塩素処理、過酸化水素等で酸化しておくことが好ましい。

#### 【0015】

次いで、マグネシウム素を含む化合物とアンモニア水を添加して、少なくともマグネシウム及び  $A$  元素を含む沈殿物を生成する。その際、液に含まれる残渣を濾過等によって予め取り除いておくことが好ましい。沈殿を生成する際に加えるマグネシウム元素及びアンモニアの量は、 $A$  元素 1 モルに対して 1 モル以上であることが好ましい。沈殿を生成する際に使用するマグネシウム化合物は特に限定はされず、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム等を用いることができる。また、沈殿物を生成する際の  $pH$  は  $6 \sim 12$  が好ましく、特に好ましくは  $7 \sim 11$  である。 $pH 6$  以下では沈殿が発生しないか、又は発生しても不十分であるため、沈殿中への  $A$  元素の捕捉が不十分となる。また、 $12$  - モリブドリン酸アンモニウム塩の生成などによりモリブデンの回収率が低くなってしまうため好ましくない。一方、 $pH 12$  以上ではマグネシウム塩が水酸化マグネシウムとなり  $A$  元素の捕捉が不十分となる。 $pH$  の調整に用いる化合物は特に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、好ましくは塩酸とアンモニアである。また、 $pH$  調整後は沈殿生成のために一定時間保持することが好ましい。このときの保持時間は  $0.5 \sim 24$  時間程度が好ましく、液の温度は常温から  $90^\circ C$  程度が好ましい。また、保持中は静置しておいてもよいが、攪拌することが好ましい。

## 【0 0 1 6】

前記の沈殿生成工程で生成した少なくともマグネシウム及びA元素を含む沈殿は、少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）と分離する。沈殿物と溶液を分離する方法は特に限定されず、例えば、重力濾過、加圧濾過、減圧濾過、フィルタープレス等の濾過分離や遠心分離等の一般的な方法が適用できる。

## 【0 0 1 7】

沈殿物を分離して得られた少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）は、そのままでもモリブデン原料として触媒の製造に使用可能であるが、次いでpHを調整し、少なくともモリブデンを含む沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を生成させることが好ましい。沈殿を生成する際のpHは3以下が好ましく、特に好ましくは2以下である。pHの調整に用いる化合物は特に限定されず、塩酸、硝酸、硫酸等の強酸類が挙げられ、好ましくは硝酸又は塩酸である。また、pH調整後は沈殿生成のために一定時間保持することが好ましい。このときの保持時間は0.5～24時間程度が好ましく、液の温度は常温から90℃程度が好ましい。保持中は静置しておいてもよいが、攪拌することが好ましい。

## 【0 0 1 8】

回収モリブデン含有沈殿とその残液を分離する方法は特に限定されず、重力濾過、加圧濾過、減圧濾過、フィルタープレス等の濾過分離、遠心分離等の一般的な方法を用いることができる。また、回収モリブデン含有沈殿から不純物を除去するためには必要に応じて洗浄してもよい。この際の洗浄液は回収モリブデン含有沈殿の用途や溶解性を考慮して選ばれるが、例えば、純水、硝酸アンモニウムや塩化アンモニウム等の薄い水溶液等が挙げられる。

## 【0 0 1 9】

また、回収モリブデン含有液から回収モリブデン含有沈殿を生成する際、回収に用いるモリブデン含有物によっては溶液中にバナジウムが含まれる場合がある。触媒の製造原料として用いる場合、製造する触媒の組成によってはバナジウムの一部又は全部を除去しておくことが好ましい。溶液からバナジウムを除去する方法は特に限定されないが、例えば、モリブデン以外にバナジウムを含む回収モリブデン含有溶液のpHを調整した後、弱塩基性陰イオン交換樹脂で吸着除去する方法や塩化アンモニウムや硫酸アンモニウムを用いて沈殿分離する方法などが挙げられる。バナジウムを除去する時期は少なくともマグネシウム及びA元素を含む沈殿を分離した後から回収モリブデン含有沈殿を生成する前であれば特に限定されない。

## 【0 0 2 0】

本発明では、このようにして得られた回収モリブデン含有液及び回収モリブデン含有沈殿（以下、これらを併せて「回収モリブデン含有物」という）を触媒の製造原料として用いることができる。触媒製造において用いる回収モリブデン含有物の状態は特に限定されず、溶液の状態あるいは湿潤状態、乾燥状態のいずれでもよい。また、触媒の原料として酸化物の状態で使用したい場合には、これらの回収モリブデン含有物、特に回収モリブデン含有沈殿を焼成して酸化物としたものを用いることができる。焼成の条件は空気等の酸素含有ガス雰囲気下で300～600℃、焼成時間は0.5時間以上が好ましい。

## 【0 0 2 1】

本発明において、触媒を製造する方法は特に限定されず、共沈法、蒸発乾固法、酸化物混合法等の種々の方法から原料として用いる沈殿物の状態に応じて適宜選択して用いることができる。回収モリブデン含有物以外の触媒の調製に用いる原料は特に限定されず各元素の硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、アンモニウム塩、酸化物、ハロゲン化物、酸素酸等を組み合わせて使用することができる。例えば、リンの原料としては、リン酸、五酸化リン、リン酸アンモニウム等が使用できる。

## 【0 0 2 2】

具体的な触媒の調製方法としては、例えば、使用済み触媒から回収した回収モリブデン含有物以外に少なくともA元素及びX元素を含む水性スラリーを乾燥したものを焼成する



方法が挙げられる。水性スラリーの乾燥方法は特に限定されず、箱型乾燥機、噴霧乾燥機、ドラムドライヤー、スラリードライヤー等を用いる乾燥方法が使用できる。その際に得られる乾燥物（触媒前駆体）は成形を考慮して粉体状であることが好ましい。乾燥物はそのまま成形してもよいし、焼成した後に成形してもよい。成形方法としては特に限定されず、例えば、打錠成形、押出成形、造粒、担持等が挙げられる。担持触媒の担体としては、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、シリコンカーバイド等の不活性担体が挙げられる。成形に際しては、成形物の比表面積、細孔容積及び細孔分布を制御したり、機械的強度を高めたりする目的で、例えば、硫酸バリウム、硝酸アンモニウム等の無機塩類、グラファイト等の滑剤、セルロース類、でんぷん、ポリビニルアルコール、ステアリン酸等の有機物、シリカゾル、アルミナゾル等の水酸化物ゾル、ウィスカー、ガラス繊維、炭素繊維等の無機質繊維等の添加剤を適宜添加してもよい。

#### 【0023】

成形した成形体を焼成する場合、焼成は反応管に充填する前に行っても、反応管の中で行ってもよい。焼成条件は、用いる触媒の原料、触媒組成、調製条件等によって異なるので一概には言えないが、通常、空気等の酸素含有ガス流通下及び／又は不活性ガス流通下で300～500℃、好ましくは300～450℃で、0.5時間以上、好ましくは1～40時間行われる。

#### 【0024】

本発明の方法で製造された触媒を用いて反応を行う際の反応条件は特に限定されず、公知の反応条件を適用することができる。以下に、メタクロレインの気相接触酸化によりメタクリル酸を製造する場合の反応条件について説明する。

#### 【0025】

原料ガス中のメタクロレインの濃度は広い範囲で変えることができるが、1～20容量%が好ましく、特に3～10容量%が好ましい。原料のメタクロレインには、水、低級飽和アルデヒド等の実質的に反応に影響を与えない不純物が少量含まれている場合があるが、原料ガスにはこのようなメタクロレイン由来の不純物が含まれていてもよい。

#### 【0026】

原料ガスには分子状酸素が含まれている必要があるが、原料ガス中の分子状酸素の量はメタクロレインの0.4～4倍モルが好ましく、特に0.5～3倍モルが好ましい。原料ガスの分子状酸素源には空気を用いるのが工業的に有利であるが、必要に応じて純酸素で酸素を富化した空気も使用できる。また原料ガスは、窒素、炭酸ガス等の不活性ガス、水蒸気等で希釈されていることが好ましい。

#### 【0027】

気相接触酸化の反応圧力は常圧～数気圧である。反応温度は、通常200～450℃、好ましくは250～400℃である。原料ガスと触媒の接触時間は通常1.5～15秒、好ましくは2～7秒である。

#### 【実施例】

#### 【0028】

以下、本発明を実施例により説明する。実施例において「部」は質量部であり、含有元素（又は分子）の定量分析はICP発光分析法、原子吸光分析法により行った。メタクリル酸の製造における原料ガスと生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。また、各元素の回収率、原料であるメタクロレインの転化率、生成したメタクリル酸の選択率及び収率は以下のように定義される。

#### 【0029】

##### a) 各元素の回収率

$$\text{回収率（質量％）} = (W_r / W_s) \times 100$$

ここで、 $W_r$ は取得した組成物中に含まれる元素の質量であり、 $W_s$ は回収に用いた組成物に含まれる元素の質量である。

#### 【0030】

##### b) 原料であるメタクロレインの転化率、生成したメタクリル酸の選択率及び収率

メタクロレイン転化率 (モル%) =  $(B/A) \times 100$

メタクリル酸選択率 (モル%) =  $(C/B) \times 100$

メタクリル酸単流収率 (モル%) =  $(C/A) \times 100$

ここで、Aは供給したメタクロレインのモル数であり、Bは反応したメタクロレインのモル数であり、Cは生成したメタクリル酸のモル数である。

#### 【0031】

##### 〔参考例1〕

(メタクリル酸製造触媒Aの製造)

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム4.4部及び硝酸セシウム9.2部を純水300部に加熱溶解した。これに85質量%リン酸8.7部を純水10部に溶解した溶液を加え、ついで三酸化アンチモン5.5部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した後、硝酸銅1.1部を純水10部に溶解した溶液を加えた。更にこの混合液を95℃で15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。得られた固形物を130℃で16時間乾燥したものを加圧成形し、さらに破碎し、篩を用いて0.85~1.70mmのものを分取し、空気流通下に380℃で5時間熱処理してメタクリル酸製造触媒A(酸素原子を除く組成:  $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.6}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}_{0.8}\text{Cs}_1$ )を得た。

#### 【0032】

(メタクリル酸製造テストA)

このメタクリル酸製造触媒Aを反応管に充填し、メタクロレイン5容量%、酸素10容量%、水蒸気30容量%、窒素55容量%の混合ガスを反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じたところ、メタクロレイン転化率82.9モル%、メタクリル酸選択率83.7モル%、メタクリル酸単流収率69.3モル%であった。

#### 【0033】

##### 〔実施例1〕

(モリブデンの回収1)

参考例1のメタクリル酸製造を2000時間行なった後触媒を回収した。この回収した触媒100部にはモリブデン56.3部、リン2.4部及びセシウム6.5部が含まれていた。なお、酸素を除く元素の組成は $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.6}\text{Cs}_1$ である。この使用後の触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加えて60℃で3時間攪拌した。この溶液を36質量%塩酸で中和した後に、塩化マグネシウム6水和物20.5部を純水50部に溶解させた溶液と29質量%アンモニア水4.5部を加え、さらに29質量%アンモニア水を加えてpHを9に調整した後、攪拌しながら30℃で3時間保持し、生成した沈殿物と溶液(回収モリブデン含有液)を濾別した。このようにして得られた回収モリブデン含有液に36質量%塩酸加えてpHを1.0に調整した後、攪拌しながら30℃で3時間保持した。このようにして得られた沈殿を濾過し、2質量%硝酸アンモニウム溶液で洗浄して「回収モリブデン含有物1」を得た。回収モリブデン含有物1は、モリブデン55.5部を含んでいた。また、このときのモリブデンの回収率は98.6質量%であった。

#### 【0034】

(触媒1の製造)

上記で得られた回収モリブデン含有物1の全量を純水280部に分散した後、29質量%アンモニア水29.1部を加えて加熱溶解した。これにメタバナジン酸アンモニウム4.5部及び硝酸セシウム9.4部を溶解した。次いで85質量%リン酸8.9部を純水10部に溶解した溶液を加えた後に三酸化アンチモン5.6部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した後、硝酸銅1.2部を純水10部に溶解した溶液を加えた。更にこの混合液を95℃で15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1のメタクリル酸製造触媒Aの製造におけると同様に乾燥、成形、破碎、篩分級及び焼成を実施して触媒1を得た。この触媒1の酸素原子を除く組成は、参考例1において製造した触媒Aと同様の $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.6}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}_{0.8}\text{Cs}_1$ であった。

#### 【0035】

(メタクリル酸製造テスト1)

この触媒1を用いて参考例1のメタクリル酸製造と同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率83.0モル%、メタクリル酸選択率83.5モル%、メタクリル酸単流収率69.3モル%であり、参考例1の触媒Aと同等の性能であった。

【0036】

〔参考例2〕

(メタクリル酸製造触媒Bの製造)

パラモリブデン酸アンモニウム100部を純水200部に70℃で溶解した。そこへメタバナジン酸アンモニウム2.8部及び85質量%リン酸8.2部を純水30部に溶解した溶液、硝酸銅1.1部を純水30部に溶解した溶液及び硝酸鉄3.8部を純水10部に溶解した溶液を順次加え、これを攪拌しながら90℃まで加熱し、液温を90℃に保ちつつ5時間攪拌し後に、硝酸セシウム9.2部を純水100部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1のメタクリル酸製造触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施してメタクリル酸製造触媒B(酸素原子を除く組成： $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Cs}_1$ )を得た。

【0037】

(メタクリル酸製造テストB)

上記で得られた触媒Bを用いて参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率82.4モル%、メタクリル酸選択率81.3モル%、メタクリル酸単流収率67.0モル%であった。

【0038】

〔実施例2〕

(モリブデンの回収2)

参考例2のメタクリル酸製造Bにおいて2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン54.6部、リン2.2部、バナジウム1.2部、銅0.3部、鉄0.5部及びセシウム6.3部が含まれていた。なお、この回収触媒の酸素を除く元素の組成は $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Cs}_1$ であった。この使用後触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、60℃で3時間攪拌後に残さを濾別した。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、さらに同様の手順で回収モリブデン含有沈殿(回収モリブデン含有物2)を得た。回収モリブデン含有物2は、モリブデン53.1部及びバナジウム1.1部を含んでいた。また、このときのモリブデンの回収率は97.3質量%であった。

【0039】

(触媒2の製造)

上記で得られた回収モリブデン含有物2の全量を純水180部に分散した後、29質量%アンモニア水27.8部を加えて70℃で溶解した。そこへメタバナジン酸アンモニウム0.2部、85質量%リン酸8.0部を純水30部に溶解した溶液、硝酸銅1.1部を純水30部に溶解した溶液及び硝酸鉄3.7部を純水10部に溶解した溶液を順次加え、これを攪拌しながら90℃まで加熱し、液温を90℃に保ちつつ5時間攪拌し後に、硝酸セシウム9.0部を純水100部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例2のメタクリル酸製造触媒Bの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒2を得た。この触媒2の酸素原子を除く組成は、 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Cs}_1$ であった。

【0040】

(メタクリル酸製造テスト2)

この触媒2を用いて参考例2のメタクリル酸製造テストBと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率82.6モル%、メタクリル酸選択率81.2モル%、メタクリル酸単流収率67.1モル%であり、参考例2の触媒Bと同等の性能であった。

【0041】

〔参考例3〕

(メタクリル酸製造触媒Cの製造)

純水400部に三酸化モリブデン100部、85質量%リン酸7.3部、五酸化バナジウム4.7部、酸化銅0.9部、酸化鉄0.2部を加え、還流下で5時間攪拌した。得られた混合液を50℃まで冷却した後、29質量%アンモニア水37.4部を滴下し、15分間攪拌した。次いで、硝酸セシウム9.0部を純水30部に溶解した溶液を滴下し、15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1のメタクリル酸製造触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施してメタクリル酸製造触媒C(酸素原子を除く組成:  $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Cs}_{0.8}$ )を得た。

【0042】

(メタクリル酸製造テストC)

この触媒Cを用いて参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率87.4モル%、メタクリル酸選択率85.8モル%、メタクリル酸単流収率75.0モル%であった。

【0043】

〔実施例3〕

(モリブデンの回収3)

参考例3のメタクリル酸製造Cにおいて2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン55.2部、リン1.6部、バナジウム2.2部、銅0.6部、鉄0.1部及びセシウム5.1部が含まれていた。なお、この回収使用済み触媒の酸素を除く元素の組成は $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Cs}_{0.8}$ であった。この使用後触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、60℃で3時間攪拌後に残さを濾別した。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、ついで以下実施例1におけると同様の手順で回収モリブデン含有沈殿を単離したのち、110℃で16時間乾燥した。このようにして得られた乾燥物を550℃で3時間焼成し、「回収モリブデン含有物3」を得た。回収モリブデン含有物3には、モリブデン53.9部及びバナジウム2.0部が含まれていた。また、このときのモリブデンの回収率は97.7質量%であった。

【0044】

(触媒3の製造)

純水320部にモリブデンの回収3で得られた回収モリブデン含有物3の全量、85質量%リン酸5.9部、五酸化バナジウム0.3部、酸化銅0.7部、酸化鉄0.2部を加え、還流下で5時間攪拌した。得られた混合液を50℃まで冷却した後、29質量%アンモニア水30.2部を滴下し、15分間攪拌した。次いで、硝酸セシウム7.3部を純水25部に溶解した溶液を滴下し、15分間攪拌した後に加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例3のメタクリル酸製造触媒Cの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒3を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_{0.05}\text{Cs}_{0.8}$ であった。

【0045】

(メタクリル酸製造テスト3)

この触媒3を用いて参考例3のメタクリル酸製造テストCと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率87.6モル%、メタクリル酸選択率85.5モル%、メタクリル酸単流収率74.9モル%であり、参考例3の触媒Cと同等の性能であった。

【0046】

〔参考例4〕

(メタクリル酸製造触媒Dの製造)

パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム4.4部及び硝酸カリウム4.8部を純水400部に溶解した。これを攪拌しながら、85質量%リン酸8.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸銅1.1部を純水10部に溶解した溶液を加えた。次に、硝酸ビスマス6.9部に60質量%硝酸7.0部及び水40部

を加えて得られた硝酸ビスマスの均一溶液を前記混合液に加えた後、95℃に昇温した。これに、60質量%ヒ酸2.2部を純水10部に溶解した溶液を加え、続いて三酸化アンチモン2.1部、二酸化セリウム1.6部を加えた。得られた水性スラリーを加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例1のメタクリル酸製造触媒Aの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施してメタクリル酸製造触媒D（酸素原子を除く組成： $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.8}\text{Cu}_{0.1}\text{Sb}_{0.3}\text{Bi}_{0.3}\text{As}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{K}_1$ ）を得た。

#### 【0047】

（メタクリル酸製造テストD）

この触媒Dを用いて参考例1のメタクリル酸製造テストAと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率90.0モル%、メタクリル酸選択率88.2モル%、メタクリル酸単流収率79.4モル%であった。

#### 【0048】

〔実施例4〕

（モリブデンの回収4）

参考例4のメタクリル酸製造Dにおいて2000時間反応後の使用済み触媒100部にはモリブデン56.4部、リン2.3部、ヒ素0.7部、バナジウム2.0部及びカリウム1.9部が含まれていた。なお、この回収使用済み触媒の酸素を除く元素の組成は $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{As}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{K}_1$ であった。この使用後触媒100部を純水400部に分散させた。これに45質量%水酸化ナトリウム水溶液130部を加え、60℃で3時間攪拌保持した。この溶液を実施例1のモリブデンの回収1と同様の手順で回収モリブデン含有液を得た。このようにして得られた回収モリブデン含有液に36質量%塩酸を加えてpHを6.0に調整した後、弱塩基性イオン交換樹脂（オルガノ社製、XE-583）カラムに通液した。イオン交換樹脂処理後の溶液を以下実施例1のモリブデンの回収1におけると同様の手順で回収モリブデン含有沈殿（回収モリブデン含有物4）を得た。回収モリブデン含有物4には、モリブデン54.3部が含まれていた。また、このときのモリブデンの回収率は96.2質量%であった。

#### 【0049】

（触媒の製造4）

上記得られた回収モリブデン含有物4の全量を純水180部に分散した後、29質量%アンモニア水28.3部を加えて70℃で溶解した。そこへメタバナジン酸アンモニウム2.7部、85質量%リン酸8.1部を純水30部に溶解した溶液、硝酸銅1.1部を純水30部に溶解した溶液及び硝酸鉄3.8部を純水10部に溶解した溶液を順次加え、これを攪拌しながら90℃まで加熱し、液温を90℃に保ちつつ5時間攪拌し後に、硝酸セシウム9.2部を純水100部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例2のメタクリル酸製造触媒Bの製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒4を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $\text{Mo}_{12}\text{P}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{Cs}_1$ であった。

#### 【0050】

（メタクリル酸製造テスト4）

この触媒4を用いて参考例2のメタクリル酸製造テストBと同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率82.5モル%、メタクリル酸選択率81.4モル%、メタクリル酸単流収率67.2モル%であり、参考例2の触媒Bと同等の性能であった。

#### 【0051】

〔参考例5〕

（メタクリル酸製造触媒Eの製造）

三酸化モリブデン100部、五酸化バナジウム2.6部、85質量%リン酸6.7部を純水800部に加え、還流下で3時間加熱攪拌した。これに酸化銅1.4部を加え、さらに還流下で2時間加熱攪拌した。還流後の混合液を50℃に冷却し、硝酸カリウム7.1部を純水40部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム9.8部を純水40部に

溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例 1 のメタクリル酸製造触媒 A の製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施してメタクリル酸製造触媒 E (酸素原子を除く組成:  $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.3}\text{K}_{1.2}$ ) を得た。

#### 【0052】

(メタクリル酸製造テスト E)

この触媒 E を用い、反応温度を  $285^{\circ}\text{C}$  とした以外は参考例 1 のメタクリル酸製造テスト A と同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率  $85.0$  モル%、メタクリル酸選択率  $84.2$  モル%、メタクリル酸単流収率  $71.6$  モル%であった。

#### 【0053】

〔実施例 5〕

(モリブデンの回収 5)

参考例 5 のメタクリル酸製造 E において 2000 時間反応後の使用済み触媒 100 部にはモリブデン 57.6 部、リン 1.6 部、バナジウム 1.3 部、銅 1.0 部及びカリウム 2.4 部が含まれていた。なお、この回収使用済み触媒の酸素を除く元素の組成は  $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.3}\text{K}_{1.2}$  であった。この使用後触媒 100 部を純水 400 部に分散させた。これに 45 質量%水酸化ナトリウム水溶液 130 部を加え、 $60^{\circ}\text{C}$  で 3 時間攪拌後に残さを濾別した。この溶液を実施例 1 のモリブデンの回収 1 と同様の手順で回収モリブデン含有液を得、ついで以下同様の手順で回収モリブデン含有沈殿を単離したのち、 $110^{\circ}\text{C}$  で 16 時間乾燥した。このようにして得られた乾燥物を  $550^{\circ}\text{C}$  で 3 時間焼成し、「回収モリブデン含有物 5」を得た。回収モリブデン含有物 5 には、モリブデン 55.9 部及びバナジウム 1.1 部が含まれていた。また、このときのモリブデンの回収率は  $97.1$  質量%であった。

#### 【0054】

(触媒の製造 5)

上記の回収モリブデン含有物 5 の全量、五酸化バナジウム 0.2 部、85 質量%リン酸 5.6 部を純水 660 部に加え、還流下で 3 時間加熱攪拌した。これに酸化銅 1.2 部を加え、さらに還流下で 2 時間加熱攪拌した。還流後の混合液を  $50^{\circ}\text{C}$  に冷却し、硝酸カリウム 5.9 部を純水 35 部に溶解した溶液を加え、さらに硝酸アンモニウム 8.1 部を純水 35 部に溶解した溶液を加え、加熱攪拌しながら蒸発乾固した。このようにして得られた固形物を参考例 5 のメタクリル酸製造触媒 E の製造と同様に乾燥、成形、粉碎、篩分級及び焼成を実施して触媒 5 を得た。この触媒の酸素原子を除く組成は、 $\text{Mo}_{12}\text{P}_1\text{V}_{0.5}\text{Cu}_{0.3}\text{K}_{1.2}$  であった。

#### 【0055】

(メタクリル酸製造テスト 5)

この触媒 5 を用いて参考例 5 のメタクリル酸製造テスト E と同じ反応条件で反応を行った結果、メタクロレイン転化率  $85.3$  モル%、メタクリル酸選択率  $84.1$  モル%、メタクリル酸単流収率  $71.7$  モル%であり、参考例 5 の触媒 E と同等の性能であった。

【産業上の利用可能性】

#### 【0056】

本発明によれば、少なくともモリブデン、A 元素及び X 元素を含むモリブデン含有物よりモリブデンを高率で回収することができるので使用後のモリブデン含有物、特に使用後触媒を有効に利用できる。また、本発明を用いることにより少なくともモリブデン、A 元素及び X 元素を含むモリブデン含有物より回収した回収モリブデン含有物を原料として触媒を製造することができ、少なくともモリブデン、A 元素及び X 元素を含むモリブデン含有物、特にメタクリル酸製造触媒を使用後も有効に活用することができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 少なくともモリブデン、A元素（Aはリン及び／又はヒ素である）及びX元素（Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である）を含むモリブデン含有物、特に回収された使用済み触媒から触媒の製造に用いる新規モリブデン化合物と同様に用いる少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）又は沈殿（回収モリブデン含有沈殿）を回収する方法、及び該回収モリブデン含有液又は回収モリブデン含有沈殿を原料として触媒を製造する方法を提供する。

【解決手段】 1) 少なくともモリブデン、A元素（Aはリン及び／又はヒ素である）及びX元素（Xはカリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である）を含むモリブデン含有物を水に分散し、アルカリを加えて、pHを8以上とする工程、2) 得られた混合液にマグネシウムを含む化合物とアンモニア水を加え、pHを6～12に調整して、少なくともマグネシウム及びA元素を含む沈殿物を生成する工程、及び、3) 工程2) で生成した少なくともマグネシウム及びA元素を含む沈殿物と、少なくともモリブデンを含む溶液（回収モリブデン含有液）を分離する工程により回収モリブデン含有液が得られ、さらに、このモリブデン含有液に酸を加え、pH3以下として少なくともモリブデンを含む回収モリブデン含有沈殿を溶液から分離する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 4 7 9 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 0 3 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社